

УДК 544.525.7

В. В. Шибанов, И. Й. Маршалок

Украинская академия печати

**ТЕРМОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ**

Методология исследования. Статья посвящена изучению кинетической фотоинициированной радикальной полимеризации твердых фотополимеризуемых материалов (ФПМ). Определение светочувствительности может быть назначено по разным принципам, например, денсифотометрии, гравиметрии, калориметрии. В статье предлагается квазиизотермический метод, определяющий тепловой эффект ФПМ радикальной фотополимеризации. Термометрические кривые, полученные в экспериментальных условиях, адекватны кинетическим кривым, которые позволяют определить светочувствительность ФПМ.

Результаты. Все полученные кинетические кривые одного типа. Полимеризация состоит из двух больших неравномерных периодов: быстрый этап в начале полимеризации (продолжительностью 10–40% времени процесса) и относительно медленный второй этап, который длится до конца процесса. На кинетических кривых можно отметить ряд крайних точек, определяющих светочувствительность ФПМ.

В статье устанавливается светочувствительность ряда применяемых печатных материалов. Сравнение результатов определения светочувствительности по известному способу гравиметрии (гель фракции) и предлагаемого термометрического метода указывает на хорошее соотношение корреляций между ними (коэффициент корреляции 0,992–0,997), что доказывает правильность использования предлагаемого способа.

Новизна и практическая значимость. Термометрический метод определения чувствительности фотополимеризации состояния материалов предложен впервые. Этот предложенный метод может быть применен для изучения кинетики процессов радикальной полимеризации фотоиницированных твердых и жидких ФПМ. Применение этого метода в десять раз сокращает продолжительность исследований.

Ключевые слова: полимеризация, радикалы, твердые фотополимеризуемые материалы, светочувствительность, кинетические кривые.

V. V. Shibanov, I. Y. Marshalok

Ukrainian Academy of Printing

**THERMOMETRIC STUDIES OF PHOTOPOLYMERIZABLE
MATERIALS PHOTSENSITIVITY**

Research methodology. The article is devoted to kinetic study of photoinitiated radical polymerization of solid photopolymerizable materials (PPM). Light-sensitivity determination may be assigned by different principles, for example, densitometry, gravimetry, calorimetry. The paper proposes a method of the quasi-isothermal determining of thermal effect of PPM radical photopolymerization. Thermometric curves obtained under experimental conditions are adequate kinetic curves, which allows to determine the light-sensitivity of PPM.

Results. All obtained kinetic curves are of the same type. Polymerization consists of two unequally great periods: rapid stage from the beginning of the polymerization (lasting 10–40% of the process time) and relatively slow second stage, which lasts for the rest of the time. On the kinetic curves it can mark a number of extreme points which determine the light-sensitivity of the PPM.

In the article the light-sensitivity of a number of applicable printing materials is established. Comparison of the results of light-sensitivity determination by known gravimetric (gel fraction) method and the proposed thermometric method indicates a good correlation between them (correlation coefficient is 0,992–0,997), which proves the correctness of the use the proposed method.

Novelty and the practical significance. Thermometric method of determining the sensitivity photopolymerizable materials is first proposed. The proposed method can be applied to study the kinetics of processes of photoinitiated radical polymerization of solid and liquid PPM. Application of this method tenfold reduces the duration of the researches.

Key words: polymerization, radical, solid photopolymerizable materials, light-sensitivity, kinetic curves.

Введение. Фотополимеризующиеся композиции (материалы) (ФПК, ФПМ) уже давно используются в полиграфических технологических процессах. Эти материалы имеют ряд общих характеристик и существенных отличий. К числу особенно важных характеристик этих материалов относят их светочувствительность, которая характеризует способность к изменению определенных физико-химических свойств материалов при поглощении квантов энергии оптического излучения, чаще всего УФ-диапазона. Например, для галлоидсеребряных материалов светочувствительность определяется по уровню оптической плотности слоя эмульсии [1] при воздействии на него квантов света, а для оценки светочувствительности ФПК используют гравиметрическую методику, т. е. весовым методом определяют часть нерастворимой, пространственно-сшитой фракции (гель-золь фракции) [2], образующейся при облучении ФПК. Известны и другие методики [3–4], которые по изменению физико-химических свойств материала оценивают его светочувствительность.

Эксперимент. Вышеописанные методики оценки светочувствительности ФПМ имеют определенные недостатки. Например, гравиметрическая методика (оценка выхода гель-фракции) требует длительного времени (не менее 24 ч) экстрагирования образцов растворителем. При этом точность определения не превышает 4–5%. Можно считать, что разработка оперативной, доступной и воспроизводимой методики оценки светочувствительности является актуальной задачей. Целью настоящей статьи было описание применения термометрического метода для оценки скорости фотоинициированной полимеризации (светочувствительности) ФПМ по величине тепловыделения при их облучении.

В основу разрабатываемой методики положен факт тепловыделения (экзотермичности, около 50–90 кДж/моль) [5] при радикальной полимеризации виниловых и акриловых мономеров. Для кинетических исследований фотоинициированной полимеризации мы использовали принцип квазиизотермического калориметра [6, 7]. Светочувствительность ФПК, пропорциональную скорости их фотоинициированной полимеризации, измеряли при помощи двух одинаковых ячеек, одну из которых заполняли инертным материалом для компенсации теплового действия УФ-излучения. Квазиизотермический калориметр заполняли дистиллированной водой, которую термостатировали при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Важным экспериментальным ограничением является выбор таких условий полимеризации, при которых рост температуры в реакционной среде не превышал бы $1\text{--}2^\circ\text{C}$. Ранее показано [8], что в этом случае

фактически выявленные термометрические кривые соответствуют кинетическим кривым, а последние могут быть использованы для определения светочувствительности материалов. Общий вид устройства для исследования кинетики фотоинициированной полимеризации ФПК представлен на рис. 1. Для облучения использовали дуговые ртутные лампы типов: ЛУФ-40; Philips TLD 18W/08; ДРТ-400, которые размещали на разных расстояниях от образцов. Интенсивность света на поверхности образцов определяли дозиметром ДАУ-81 при помощи детекторов, чувствительных к спектральному диапазону ламп. Температуру исследованных образцов определяли медь-константановой термопарой толщиной 0,1 мм, включенной по дифференциальной схеме.

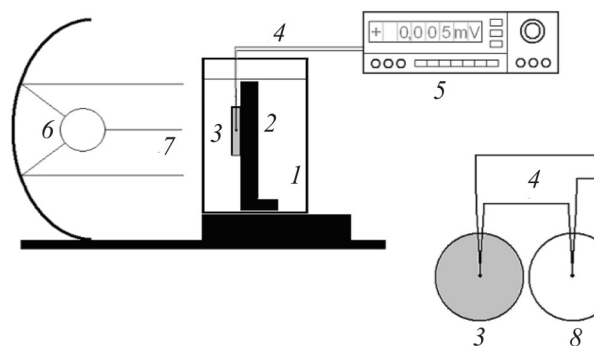


Рис. 1. Схема экспериментального устройства для исследования:

- 1 — квазиизотермический калориметр, заполненный дистиллированной водой; 2 — металлический радиатор; 3 — исследуемый образец; 4 — дифференциальная термопара; 5 — вольтметр В 7-21; 6 — УФ-лампа; 7 — облучение; 8 — компенсатор теплового действия УФ-излучения

Для всех исследуемых материалов наблюдали два периода изменения температуры во время их облучения УФ-светом: быстрый рост температуры в начале процесса и сравнительно медленное ее падение на второй стадии. Типичные зависимости термоЭДС и скорости ее изменения от времени облучения показаны на рис. 2 и 3 соответственно. На рис. 2 изображена также зависимость выхода гель-фракции исследуемого образца от времени его облучения. На этих рисунках целесообразно выделить характерные точки, которые удобно использовать для сравнения процессов, проходящих в различных материалах. Точка 1 указывает на время достижения и величину максимального значения термоЭДС, которая пропорциональна тепловыделению в реакционной зоне, т. е. глубине полимеризации. Точка 2 указывает на время достижения и значение максимальной скорости изменения термоЭДС. Точка 3 — это значение гель-фракции

образцов за 100 с их облучения (начальный период), а точка 4 — значение гель-фракции за 600 с облучения (конечный период).

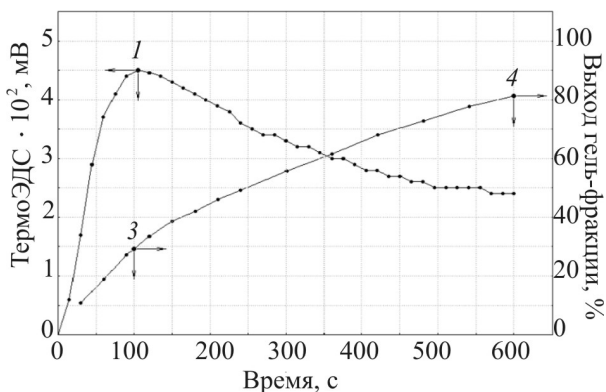


Рис. 2. Кинетическая кривая термоЭДС образца Nyloflex ACT (2,54) (ей принадлежит точка 1) и зависимость выхода гель-фракции от времени (на ней находятся точки 3 и 4)

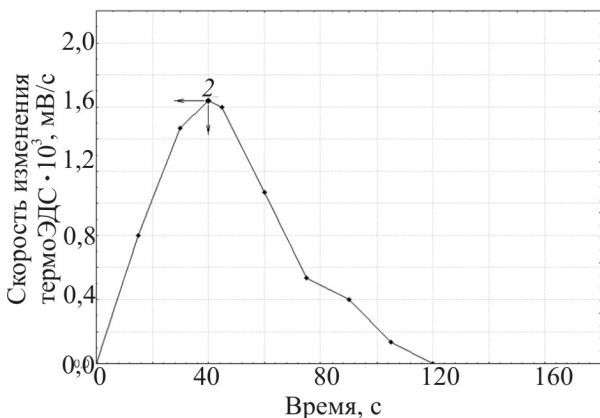


Рис. 3. Кинетическая кривая скорости изменения термоЭДС для Nyloflex ACT (2,54) и размещение на ней точки 2

Дифференцирование кинетической кривой термоЭДС дает возможность определить экстремальное значение скорости роста температуры в реакционном объеме, характеризующей наибольшую скорость полимеризации и время ее достижения. Пример соответствующей зависимости показан на рис. 3. Кинетические зависимости термоЭДС для других типов фотополимеризационных материалов показаны на рис. 4 и 5. В таблице приведены результаты экспериментов для вышеуказанных точек.

Изображенные на рисунках и в таблице данные позволяют говорить о типичном характере преобразований всех исследуемых фотополимеризуемых материалов, а именно — быстрый рост температуры в начале процесса (первая стадия) и постепенное ее уменьшение после достижения максимального тепловыделения

(вторая стадия). При этом в рамках двухстадийного процесса можно выделить две группы материалов в зависимости от их толщины: 1–3 мм и 3–6 мм.

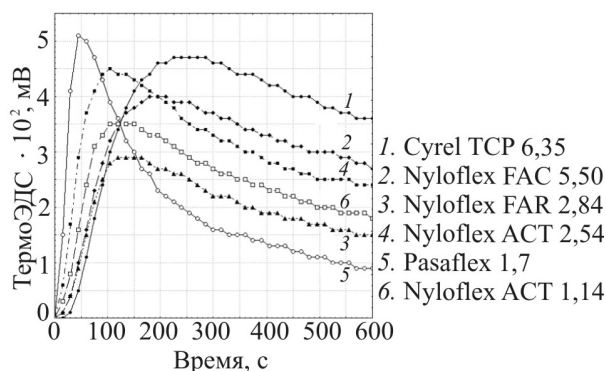


Рис. 4. Кинетические кривые тепловыделения во время фотоинициированной полимеризации различных типов ФПМ

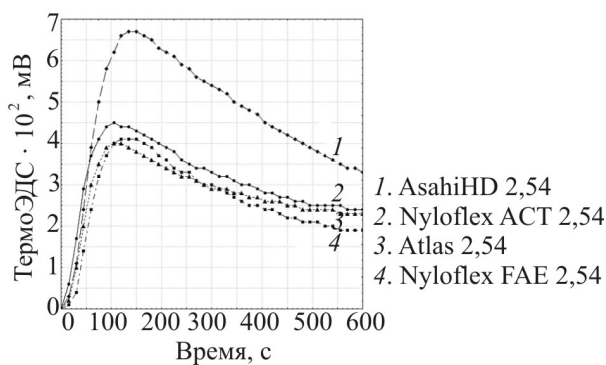


Рис. 5. Кинетические кривые тепловыделения во время фотоинициированной полимеризации различных типов ФПМ одинаковой толщины

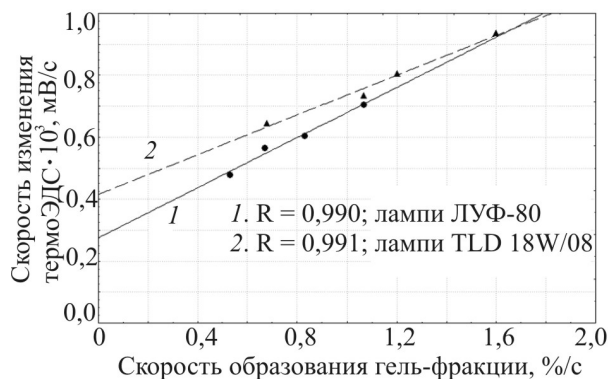


Рис. 6. Корреляционная зависимость максимальных значений скорости тепловыделения от максимальных значений скорости образования гель-фракции

Разница между этими группами материалов проявляется в скорости достижения максимума тепловыделения и степени сшивки на первом и втором этапе. Для пластин толщиной до 3 мм максимумы термоЭДС находятся в интервале 45–140 с, а для толстых пластин (до 6 мм) они

смещаются в область 190–300 с, что говорит о меньшей скорости развития процесса во втором случае. Степень сшивания за 600 с (точка 4) всех пластин с большой толщиной является заметно меньше, чем у тонких (до 3 мм) пластин.

Важно отметить, что между скоростью образования гель-фракции (%/с) и скоростью

тепловыделения (мВ/с) существует корреляционная зависимость с коэффициентами корреляции $R = 0,990 \div 0,997$ (рис. 6), что подтверждает целесообразность использования термометрической методики для определения светочувствительности фотополимерируемых материалов.

Таблица

Параметры фотоинициированной полимеризации и пространственной сшивки фотополимеризационных материалов различных типов

Фирма-производитель, страна	Марка пластин, (толщина, мм)	ТермоЭДС (точка 1, рис. 2)		Скорость изменения термоЭДС (точка 2, рис. 3)		Выход гель-фракции (G), %, за время облучения		Степень сшивки (γ)	
		Координаты		Координаты			600 с (точка 4)	точка 3	точка 4
		на оси X время (с)	на оси Y величина 10^2 (мВ)	на оси X время (с)	на оси Y величина 10^3 (мВ/с)				
Flint Group Flexographic Products, Германия	Nyloflex ACT (1,14)	45	5,1	30	3,47	47	69	0,79	1,13
	Nyloflex ACT (2,54)	105	4,5	40	1,64	27	74	0,62	1,33
	Nyloflex FAR (2, 84)	135	2,9	70	0,84	53	99	0,87	7,92
	Nyloflex FAE (2,54)	130	4,1	50	1,45	32	76	0,67	1,36
	Nyloflex FCC (5,50)	190	3,9	75	0,93	16	59	0,57	0,96
	Nyloflex FAC (5,50)	200	4,0	60	1,02	16	53	0,57	0,87
Du Pont de Nemours, Германия	Cyrel DPC (2,84)	120	3,7	45	1,20	50	91	0,83	2,63
	Cyrel TDR (6,35)	290	2,5	105	0,57	10	45	0,54	0,77
Du Pont de Nemours, Германия	Cyrel TCP (6,35)	245	4,7	75	0,93	11	47	0,54	0,87
Asahi Photoproducts, Европа	Asahi HD (2,54)	140	6,7	50	2,08	42	89	0,75	2,24
	Asahi SQ (5,0)	320	2,7	90	0,53	11	47	0,54	0,80
Mac Demid Printing Solutions, США	Atlas (2,54)	110	4,0	50	1,43	35	86	0,69	1,96
	Epic (1,7)	120	1,9	45	0,63	59	99	0,95	10,24
	FlexCor (6,35)	255	4,3	90	0,90	22	57	0,60	0,92
Оу Pasanen, Финляндия	PasaFlex (1.7)	140	3,5	50	1,11	29	89	0,64	2,29

Выводы. Можно предположить, что на первом этапе проходит быстрая фотоиницированная радикальная полимеризация мономеров. Степень сшивания при этом относительно небольшая, но она является заметно меньшей для пластин толщиной 3–6 мм, что может быть вызвано сильным фильтровым эффектом в случае

толстых пластин. Гель-фракция же тонких пластин на этом этапе достигает 50–60% за время, равное только одной пятой части от общего времени облучения. На втором этапе происходит сильное сшивание тонких (до 3 мм) пластин и образование трехмерного каркаса толстых материалов.

Таким образом, можно утверждать, что при интенсивности УФ-облучения 40 Вт/м² фотополимеризационные пластины большинства типов толщиной до 3 мм за время 600 с успевают в основном сформировать трехмерный сшитый каркас, который является устойчивым при вымывании. Для пластин толщиной до 6 мм время формирования (сшивания) пространственного каркаса должно быть

примерно вдвое больше при этой же интенсивности света.

Экспериментально доказано, что термометрический метод, как и гель-фракция, позволяет определять светочувствительность ФПМ, но продолжительность определения светочувствительности ФПМ термометрическим методом по сравнению с гравиметрическим (гель-фракцией) в десятки раз меньше.

Литература

1. Зернов В. А. Фотографическая сенситометрия. М.: Искусство, 1980. 351 с.
2. Светочувствительные полимерные материалы / Беднарж Б. [и др.]; под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1985. 295 с.
3. Грищенко В. К. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. К.: Наукова думка, 1985. 208 с.
4. Лабораторний практикум з поліграфічного матеріалознавства / С. В. Анісімова [і інш.] за ред. В. В. Шибанова. Львів: Афіша. 2001. 184 с.
5. McGinniss V., Ting V. W. Acrylate systems for UV Curing. Part 2. Monomers and Crosslinking Resin Systems // J. Radiat. Curing. 1975. No. 1. P. 14–18.
6. Хеммингер В. Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1990. 176 с.
7. Полимеризация виниловых мономеров / под ред. Д. Хема; перевод с англ. М.: Химия, 1972. 312 с.
8. Bressers M. J. L., Kloosterboer J. G. Thermally and Light Induced Polymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate by DSC // Polymer bulletin. 1980. Vol. 2, no. 3. pp. 201–204.

References

1. Zernov V. A. *Photograficheskaya sensitometriya* [Photographic sensitometry]. Moscow, Isscustvo Publ., 1980. 351 p.
2. Bednár B., El'tsov A., Zahoval J. [i dr.] *Svetochnyvtitel'nyye polymernyye materialy* [Photosensitive polymer materials]; for Ed. A. V. Eltcova. Lviv, Khimiya Publ., 1985. 295 p.
3. Grishchenko V. K., Grishchenko V. K., Masluk A. F., Gudzera S. S. *Zhidkiye fotopolimerizuyushchiesya compozitsii* [Liquid photopolymerisable composition]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1985. 208 p.
4. Anisimova S. V., Oleksiy L. M., Tokarchik Z. G., Shibanov V. V. *Laboratornyy praktikum s poligrafichnogo materialoznavstva* [Laboratory workshop s poligrafichnogo materialoznavstva]. Ed. by V. V. Shibanov. Lviv, Afisha Publ., 2001. 184 p.
5. McGinniss V., Ting V. W. Acrylate systems for UV Curing. Part 2. Monomers and Crosslinking Resin Systems [J. Radiat. Curing], 1975, no. 1, pp. 14–18.
6. Hemminger B. *Calorimetriya. Teoriya i practica* [Calorimetry. Theory and practice]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 176 p.
7. *Polimerizatsiya vinilovyh monomerov* [Polymerization of vinyl monomer]. Ed. by D. Hema; translated from English. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 312 p.
8. Bressers M. J. L., Kloosterboer J. G. Thermally and Light Induced Polymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate by DSC *Byulleten` polimerjv* [Polymer bulletin], 1980, vol. 2, no. 3, pp. 201–204.

Информация об авторах

Шибанов В. В. — доктор химических наук, профессор, Украинская академия печати (79020, г. Львов, ул. Подголоско 19, Украина). E-mail: vsh.shibanov@yandex.ua.

Маршалок И. Й. — инженер, Украинская академия печати (79020, г. Львов, ул. Подголоско 19, Украина). E-mail: vsh.shibanov@yandex.ua.

Information about the authors

Shibanov V. V. — D. Sc. Chemistry, professor, Ukrainian Academy of Printing (19, Podgolosko str., 79020, Lviv, Ukraine). vsh.shibanov@yandex.ua.

Marshal I. J. — engineer, Ukrainian Academy of Printing (19, Podgolosko str., 79020, Lviv, Ukraine). vsh.shibanov@yandex.ua.

Поступила 20.05.2015